

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302224

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C01B 31/04  
B01J 20/20  
C01B 3/00

(21)Application number : 2000-121728

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 21.04.2000

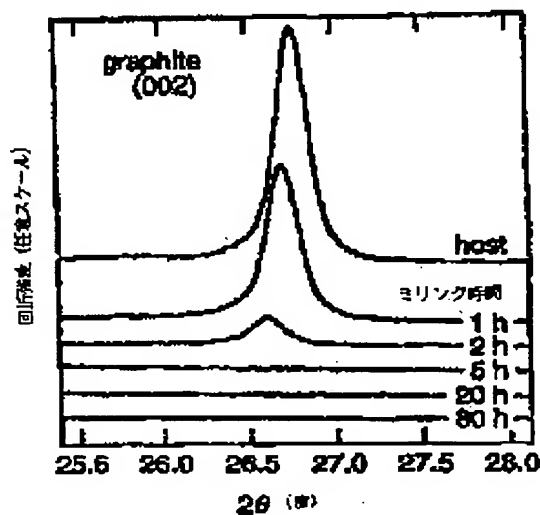
(72)Inventor : FUJII HIRONOBU  
ORIMO SHINICHI  
FUKUNAGA TOSHIHARU  
GUENTER MEYER  
ZUETTER ANDREAS  
SCHLAPBACH LOUIS

## (54) HYDROGEN STORAGE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an easily producible new hydrogen storage material having light weight to facilitate the transportation and excellent hydrogen storage capacity, and provide a method for production of the material.

SOLUTION: Hydrogen is stored in a graphite mechanically crushed to get a nanometer-order structure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-302224  
(P2001-302224A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 4 0
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 4 6
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-121728(P2000-121728)

(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年11月20日~11月22日 社団法人日本金属学会開催の「日本金属学会 1999年秋期 (第125回) 大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 藤井 博信

広島県東広島市高屋高美が丘5丁目2-2-606

(72) 発明者 折茂 慎一

広島県広島市鏡山2-360-2-306

(72) 発明者 福永 俊晴

大阪府泉南郡熊取町野田1232 京大職員宿舎1013

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

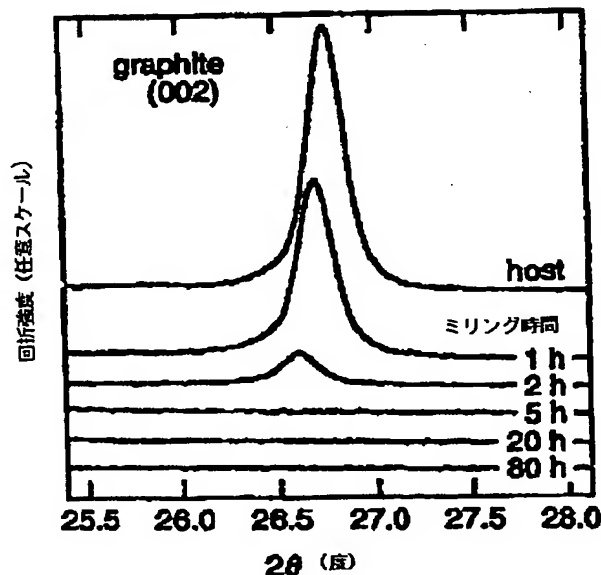
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽量なために移動が容易で、優れた水素貯蔵能を有し、容易に製造ができる新規な水素貯蔵体と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 機械的粉碎によってナノ構造化されたグラファイトに水素を貯蔵させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グラファイト内に、共有結合によってもしくは共有結合を伴わずに水素を貯蔵させることを特徴とする水素貯蔵体。

【請求項 2】 グラファイトは、結晶の層間距離が 0.36 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素貯蔵体。

【請求項 3】 グラファイトは、結晶子の大きさが 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水素貯蔵体。

【請求項 4】 グラファイトは、結晶子の大きさが 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の水素貯蔵体。

【請求項 5】 グラファイトは、機械的粉碎によって比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以下とされていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれかに記載の水素貯蔵体。

【請求項 6】 グラファイトを水素ガス雰囲気下で機械的粉碎により細粒化することで、グラファイトの結晶層間に水素を貯蔵させることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれかに記載の水素貯蔵体の製造方法。

【請求項 7】 水素ガスは、圧力が 1 気圧以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の水素貯蔵体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、水素貯蔵体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、軽量で、常温・低圧下で多量の水素を貯蔵することができる新規な水素貯蔵体とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 石油、天然ガス、石炭等の化石燃料は燃焼すると酸化窒素や炭酸ガスを生じ、大気汚染や温室効果等を引き起こすことが問題となっている。そこで、化石燃料にかわる新しいエネルギーとして、核融合、太陽熱、地熱などの代替エネルギーが考慮されている。これらの代替エネルギーは熱や熱を変換した電力として取り出されているが、熱や電力は貯蔵が困難なために水素の形で貯蔵することが行われている。このように、水素ガスは、エネルギーサイクルの中で重要な位置を占める物質として大きな期待がかけられている。

【0003】 水素の貯蔵は、液体水素あるいは圧縮ガスとして貯蔵する方法が多く用いられており、また最近では、水素吸蔵合金等による貯蔵についての研究がなされている。

【0004】 水素を液体水素として貯蔵する方法は、水素を約  $-260^\circ\text{C}$  以下に冷却して液化するものである。この方法によると水素の貯蔵密度を高くすることはできるが、極低温までの冷却と、極低温を保持する断熱とが可能となる大がかりな装置が必要となり、持ち運びや移

動が極めて困難でコスト高となるという問題がある。

【0005】 水素を圧縮ガスとして貯蔵する方法は、ポンプ等の耐高圧容器中に、例えば 150 気圧といった高圧をかけて水素を詰め込むものである。この方法では、水素貯蔵密度が液体水素に比べて高くない上に、必然的に重い金属容器を使わざるを得ず、取り扱い上で安全性に問題がある。しかしながら、冷却装置等が必要ないことから、従来より、水素の運搬・供給の殆どがこの方法によって行われている。

10 【0006】 水素を水素吸蔵合金に貯蔵する方法は、La、Mg、Ni 等を主成分とする水素吸蔵合金に水素を吸蔵させるものである。この方法の場合は、合金への水素の吸蔵量が少ないために単位重量あたりの水素貯蔵量が大きく取れず、運搬や取扱いに難があるという問題がある。しかしながら、水素吸蔵合金は、エネルギーを水素の形で安全かつ簡便に長期間貯蔵できること、様々なエネルギー形態の相互変換機能や、水素の精製、分離、濃縮などといった多くの機能を有していることなどから実用化が期待されており、その水素吸蔵量の目標値は、

20 【0007】 さらに最近では、グラファイトのシートが円筒状になったいわゆるカーボンナノチューブに水素を貯蔵する方法（特開平 11-116219 号公報）が提案されている。この技術は、例えば、微細なチューブ状グラファイト内に水素を貯蔵すると共に、水素の通りやすい合金でチューブに蓋をするものである。しかし、カーボンナノチューブは熱分解反応によって製造するために収率が低く、製造に手間がかかるという問題がある。

30 【0008】 また、活性炭による微細構造に水素を吸着させる提案（WO98/30496 号公報）もなされているが、上記のナノチューブと同様に、水素貯蔵のためには温度  $-173^\circ\text{C}$  以下、水素圧約 50 気圧程度という極低温、高圧を条件とする必要があり、貯蔵に必要な装置の断熱構造や耐圧構造が問題となる。

【0009】 そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、軽量で、常温・低圧下で多量の水素を貯蔵することができる新規な水素貯蔵体とその製造方法を提供することを課題としている。

40 【0010】

【課題を解決するための手段】 そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0011】 すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、グラファイト内に、共有結合によってもしくは共有結合を伴わずに水素を貯蔵させることを特徴とする水素貯蔵体を提供する。

【0012】 そして、この出願の発明は、上記第 1 の発明において、第 2 には、結晶の層間距離が 0.36 nm 以上である水素貯蔵体や、第 3 には、グラファイトは、

結晶子の大きさが100nm以下である水素貯蔵体や、第4には、グラファイトは、結晶子の大きさが10nm以下である水素貯蔵体や、さらに第5には、グラファイトは、機械的粉碎によって比表面積が10m<sup>2</sup>/g以下とされている水素貯蔵体をも提供する。

【0013】一方で、第6には、グラファイトを水素ガス雰囲気下で機械的粉碎により細粒化することで、グラファイトの結晶層間に水素を貯蔵させることを特徴とする上記第1ないし第5いずれかの発明の水素貯蔵体の製造方法を提供する。

【0014】また、第7には、この出願の発明は、上記第6の発明において、水素ガスは、圧力が1気圧以上であることを特徴とする水素貯蔵体の製造方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0016】まず、この出願の第1の発明が提供する水素貯蔵体は、グラファイト内に、共有結合によってもしくは結合を伴わずに水素を貯蔵させることを特徴としている。

【0017】グラファイト単体に水素貯蔵能があることは従来知られていないことであり、この発明によってはじめて明らかにされることである。すなわち、純度の高いグラファイトを用い、細粒化の条件を整えてナノ構造化することによって、従来の水素貯蔵合金が達成できなかったほど高い水素貯蔵能力を有する水素貯蔵体を実現される。

【0018】ナノ構造化グラファイトの水素貯蔵の機構は明確ではないが、以下のように考えられる。

【0019】グラファイトの結晶構造を、図1に示した。グラファイトは、格子定数 $a = 2.456 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.696 \text{ \AA}$ の六方晶で、炭素6員環が連なった層状構造を有する。一個の炭素原子は同一平面内で3個の炭素原子と共有結合して層を形成し、各層はファンデルワールス力により弱く結合している。そのため、へき開は{0001}面で完全である。各層の層間距離は、 $c$ の半分の約 $3.4 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ )である。

【0020】このような構造を有するグラファイトを機械的粉碎によりナノ構造化すると、グラファイト結晶はへき開面に垂直な方向にも破壊される。この機械的粉碎を水素雰囲気下で行うと、グラファイト結晶の破壊過程において、グラファイト結晶構造の層間に水素が侵入する。

【0021】ここで、水素の侵入の形態は、(1)炭素-水素共有結合を伴うものと、(2)共有結合を伴わないものの2通りがある。共有結合を伴うものは、同一平面内の炭素-炭素共有結合が切断されて水素が結合する形態をとり、共有結合を伴わないものは、各層のちょ

うど真中に水素が入り込む形態をとる。グラファイト結晶への水素の侵入は、常温、低圧の水素雰囲気下での機械的粉碎で容易に進行する。また、貯蔵された水素の放出は、加温あるいは電極反応などの方法によって実現される。

【0022】これによりナノ構造化されたグラファイト内に多量の水素を存在させることが可能であり、ナノ構造化グラファイトからなる水素貯蔵体を実現される。

【0023】次に、この出願の第2の発明が提供する水素貯蔵体は、上記第1の発明において、グラファイトは、結晶の層間距離が $0.36 \text{ nm}$ 以上であることを特徴とする。

【0024】通常、グラファイト結晶の層間距離は約 $0.34 \text{ nm}$ であるが、この発明のナノ構造化グラファイトは、細粒化されるとともに、結晶はへき開面およびへき開面に垂直な方向に破壊される。すなわち、結晶の長距離秩序は失われ、グラファイトの層間距離は変化する。グラファイト結晶の細粒化は、水素雰囲気下で行われるため、グラファイト結晶の破壊過程においてグラファイト結晶構造の層間に水素が安定して配置することで、 $0.36 \text{ nm}$ 以上の層間距離を実現することができる。

【0025】前述のように、グラファイト内への水素の侵入形態は2通りあるが、共有結合を伴わずに侵入する水素はグラファイトから可逆的に取り出すことが可能であるため、共有結合を伴わない侵入形態は水素貯蔵体として好ましいものである。しかしながら、共有結合を伴わずに侵入する水素は、共有結合を形成して侵入する水素よりも、炭素と水素との原子間距離を多く必要とする。

【0026】すなわち、グラファイト結晶の層間距離が拡張することで、結合を伴わない水素をグラファイト内により多く取り込むことができる。

【0027】これによって、ナノ構造化グラファイト内に、共有結合した水素のみならず、結合を伴わない水素原子をも貯蔵することができる。

【0028】そして、この出願の第3の発明が提供する水素貯蔵体は、上記第1または第2の発明において、グラファイトは、結晶子の大きさが100nm以下であることを特徴とする。

【0029】グラファイトへの水素の侵入は、グラファイトが機械的粉碎されてナノ構造化する際に生じる。そして層間への水素の侵入量は、グラファイト層状結晶が層に対して垂直方向に割れ、層の壁面と水素との接触面積が大きくなるに連れて増加する。すなわち、グラファイトのナノ構造化が進むにつれて、水素貯蔵量が増える。

【0030】水素貯蔵体として機能するためには、ナノ構造化グラファイトの結晶子の大きさは100nm以下、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下とする。結晶子とは、微結晶の単結晶とみなせる最大の集まりであって、一般

に一個の粒子は複数の結晶子によって構成されている。

【0031】 グラファイト結晶子の大きさが100nm以下となる程度まで機械的粉碎を施すと、グラファイト結晶の破壊過程において、多量の水素をグラファイト結晶構造の層間に貯蔵することが可能となる。ナノ構造化グラファイトの結晶子の大きさが100nmよりも大きな状態では十分な機械的粉碎が行われず、グラファイト層間に貯蔵する水素の量が十分でない場合がある。

【0032】 また、グラファイトは合金などと比較して軽い材料であるため、単位重量あたりの水素貯蔵量は極めて大きいものとなる。

【0033】 これによって、軽量なために持ち運びや移動が容易で、単位重量あたりの水素貯蔵量の多い水素貯蔵体を実現される。

【0034】 さらに、この出願の第4の発明が提供する水素貯蔵体は、上記いずれかの発明において、グラファイトは、結晶子の大きさが10nm以下であることを特徴とする。

【0035】 グラファイト結晶子の大きさが10nm以下となる程度に機械的粉碎を施すと、グラファイト結晶の破壊過程において、極めて多量の水素をグラファイト結晶の層間に貯蔵することができる。たとえば、結晶子の大きさが200 $\mu$ m程度の高純度グラファイトを、常温、低圧の水素ガス雰囲気下で10nm程度にまで細粒化して得られたナノ構造化グラファイトは、7.4重量%の水素貯蔵能を示す。この値は、水素吸蔵合金に関する水素貯蔵能の目標値である3重量%と比較して、極めて大きな値であるといえる。また、さらなる結晶子の微細化により、10重量%程度の水素貯蔵能を示すナノ構造化グラファイトの実現が期待できる。

【0036】 これによって、単位重量あたりの水素貯蔵量の極めて多い水素貯蔵体を実現される。

【0037】 また、この出願の第5の発明が提供する水素貯蔵体は、上記いずれかの発明において、グラファイトは、十分な機械的粉碎によって比表面積を10m<sup>2</sup>/g以下とされることを特徴としている。この比表面積は、たとえば、BET法等の比表面積測定法によって測定されるものである。

【0038】 一般に、粉体は、微粉碎によって比表面積が増加していく。ところが、グラファイトについては、微粉碎によって比表面積はある程度まで増加していくが、さらなる微粉碎を施すと、微粉碎された粒子が凝集するために比表面積が減少する。これは、アモルファスやナノポーラスな物質にも見られる現象である。

【0039】 具体的には、たとえば、結晶子の大きさが200 $\mu$ m程度で、比表面積が10m<sup>2</sup>/g程度のグラファイトを機械的に微粉碎した場合は、グラファイトの細粒化に伴って比表面積は増加していく。ここで更に微粉碎を施すと、グラファイト結晶子はさらに微細化されるが、結晶子の凝集によって比表面積は減少する。そし

て、十分な機械的粉碎によって、たとえば、結晶子の大きさは10 $\mu$ m程度にまで微細化されても、比表面積が10m<sup>2</sup>/g程度にまで減少したグラファイトが実現されるのである。

【0040】 このように、十分に機械的粉碎されたグラファイトは、微粉碎中の水素との接触面積が極めて大きい。すなわち、グラファイト結晶層間へ取り込む水素の量を増大させている。したがって、貯蔵量の大きい水素貯蔵体を実現することができる。

【0041】 一方で、この出願の第6の発明は、上記いずれかの発明の水素貯蔵体の製造方法であって、グラファイトを水素ガス雰囲気下で機械的粉碎により細粒化することで、グラファイトの結晶層間に水素を貯蔵させることを特徴としている。

【0042】 グラファイトは、高純度のものを用いることが示される。また、たとえば、グラファイト内で共有結合する水素の割合を減らす場合等には、水素との共有結合よりも早くグラファイトの不對炭素電子を安定させる元素を添加する等してもよい。

【0043】 機械的粉碎は、グラファイトの結晶構造を破壊し、グラファイト結晶層間に水素を侵入させる。そのため機械的粉碎には、たとえば、遊星ボールミル、ロッドミル、振動ボールミル等の強力な微粉碎装置を用いることが示される。グラファイトの機械的粉碎は、水素雰囲気下で行われる。そのため、粉碎装置には水素の排出および導入が可能なコネクションバルブが設けられていてもよい。

【0044】 また、機械的粉碎におけるグラファイトの酸化および水分の吸着は好ましくなく、酸化および水吸着を回避することが考慮される。具体的には、たとえば、グラファイトは純化したアルゴン雰囲気下で取り扱うことや、グラファイトの粉碎処理前には粉碎容器内を十分脱気してから水素を導入すること、粉碎処理中に粉碎装置からの鉄等の混入がないように粉碎装置の形状および材質に注意することなどが例示される。

【0045】 機械的粉碎の条件は、使用するグラファイトの粒径や量、使用する装置等によって異なるため、所望の水素貯蔵量に応じて調整することができる。従来の水素吸蔵合金の水素吸蔵過程等に見られるような高温・高圧を実現する必要はなく、常温・常圧（1気圧）下での機械的粉碎が十分可能である。

【0046】 これによって、常温・常圧下で、多量の水素を貯蔵することができる新規な水素貯蔵体を製造することが可能となる。

【0047】 加えて、この出願の第7の発明は、上記第6の発明の方法において、水素ガスの圧力を1気圧以上とすることを特徴としている。

【0048】 この発明の水素貯蔵体は、常温・常圧下で製造することが可能である。しかし、機械的粉碎中の粉碎容器内の水素圧を高くすることで、グラファイトと水

素との接触確率を増加させることができる。したがって、より多量の水素をグラファイト内へ貯蔵することや、より効率よく水素をグラファイト内へ貯蔵することが可能となる。

【0049】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【0050】

【実施例】グラファイトを、水素ガス雰囲気下で機械的粉砕により細粒化して、ナノ構造化グラファイトを作成した。出発原料としては高純度グラファイト粉末（純度 99.997%、平均粒径  $200\mu\text{m}$ ）を  $300\text{mg}$  用い、機械的粉砕は遊星ボールミル装置（Fritsch P7）によって行った。

【0051】機械的粉砕用の鋼鉄製容器は、水素の排出と導入のためのコネクションバルブが備え付けられており、容器の材質と形状はミリング中の鉄の混入量を最小にするために注意して選んだものである。この有効容量  $30\text{cc}$  の鋼鉄製容器に、高純度グラファイト粉末  $300\text{mg}$  と直径  $7\text{mm}$  の鋼鉄製ボール  $20$  個を入れ、ターボ分子ポンプを用いて  $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$  下で  $12$  時間直接脱気した後、高純度水素（純度 99.9999%）を初期圧力  $1.0\text{MPa}$  まで導入した。

【0052】次いで、高純度グラファイト粉末を、遊星ボールミル装置によって、室温、 $400\text{rpm}$  で  $1$  ないし  $80$  時間ミリングした。なお、高純度グラファイト粉末の酸化と水分吸着の影響を最小にするために、ミリング前後のサンプルはすべて純化したアルゴン雰囲気のグローブボックス内で取り扱った。

【0053】このようにして得られたグラファイト粉末の、細粒化の様子を、A：走査型電子顕微鏡（SEM）によって、構造を、B：粉末 X 線回折（Siemens D5000,  $\text{Cu K}\alpha$ ）によって、貯蔵水素量を、C：酸素燃焼水素分析（Elementar Vario-EL）および D：酸素分析（Leco 436）による固溶酸素量測定によって、比表面積を、E：BET 法（Micromeritics Gemini-2375、窒素吸蔵/放出法）によって、微細構造を、F：中性子回折によって評価した。

<A> 得られたグラファイト粉末の SEM 像を、図 2 に例示した。

【0054】ミリング時間が  $5$  時間までは、ミリング時間の増加とともにグラファイトの粒径が小さくなることが確認された。ミリング時間が  $5$  時間を超えると、逆に、グラファイトの粒径が大きくなることが確認された。なお、 $80$  時間ミリングしたグラファイト粉末の平均的な結晶子の大きさは約  $10\text{nm}$  であった。

【0055】このことから、グラファイトを機械的に微粉砕すると、粒径は細粒化後に再び粗大化するが、結晶子の大きさは微粉砕によるナノ構造化とともに微細化す

ることが示された。

<B> 得られたグラファイト粉末の X 線回折プロファイル（ $\text{Cu K}\alpha$ ）を、図 3 に例示した。

【0056】ミリング時間が  $2$  時間までは、graphite（002）面に対応するピークが見られ、このピークはミリング時間の増加に伴って低角側にシフトし、小さくなっていくことが確認された。ミリング時間が  $5$  時間以上では、回折ピークはみられなかった。そして、 $5 \sim 80$  時間のミリング時間ではプロファイルの変化はみられなかった。

【0057】このことから、ミリング時間の増加に伴ってグラファイトがナノ構造化し、層間距離が拡張することと、長距離秩序が連続的に消失することがわかった。

<C> 得られたグラファイト粉末の、酸素燃焼水素分析の結果を図 4 に示した。

【0058】ミリング時間の増加に伴い、グラファイト粉末中の水素濃度が増加することが確認された。また、 $80$  時間のミリング後のグラファイト粉末の水素濃度、すなわち総水素貯蔵量は、 $7.4$  重量%（ $\text{CH}_{0.55}$ ）にまで達することが確認された。

【0059】この値は、温度  $-173^\circ\text{C}$  以上、水素圧約  $50$  気圧下でのカーボンナノチューブや、平均的な

（超）活性炭素の水素貯蔵量に匹敵するものである。なお、この総水素貯蔵量は、ミリング時間の増加や、ミリング容器中の水素圧を高くすることによって、増大させることができると考えられる。

<D> 得られたグラファイト粉末の酸素分析の結果から、ミリング時間  $80$  時間のナノ構造化グラファイトの酸素濃度は  $1.8$  重量%であることがわかった。

【0060】ナノ構造化グラファイト中の酸素は、ミリング後にナノ構造化グラファイト表面に吸着した水分に由来するものであると考えられる。この水分吸着によって、ナノ構造化グラファイト中の水素濃度は  $0.2 \sim 0.3$  重量%程増加すると見積もられるが、この値は総水素貯蔵量と比較して無視できる値である。

【0061】これらのことから、この発明のナノ構造化グラファイトが水素貯蔵体として有効であり、極めて優れた水素貯蔵能を有することが確認された。

<E> 得られたナノ構造化グラファイトの、比表面積測定の結果を図 5 に示した。

【0062】ナノ構造化グラファイトの比表面積は、ミリング時間  $2 \sim 5$  時間において約  $400\text{m}^2/\text{g}$  の最大値をとることが確認された。また、 $80$  時間ミリング後のナノ構造化グラファイトの比表面積は、わずか  $10\text{m}^2/\text{g}$  のオーダーであることが確認された。

【0063】これは、<A> の SEM 観察の結果とも一致しており、グラファイトを微粉砕するにつれて比表面積は増加してゆくが、長時間のミリングでは微粉砕された粒子が凝集するために表面積が減少することが確認された。

【0064】すなわち、ナノ構造化グラファイトの比表面積は、ナノ構造化グラファイトの総水素貯蔵量を支配するほどの要因とはならないことが示された。しかしながら、比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  程度になるまで十分に機械的粉碎されたグラファイトは、貯蔵量の大きい水素貯蔵体を実現できることが確認された。

<F> 得られたナノ構造化グラファイトの、重水素を使った中性子回折による結晶構造の分析結果を図5に示した。ナノ構造化グラファイト中の水素の占有位置を明らかにすることが重要であると考えられる。

【0065】図6は、得られたナノ構造化グラファイトの動径分布関数 [RDF (r)] スペクトルであり、炭素原子から距離 0.3 nm までの局所構造を得ることができる。

【0066】RDF (r) スペクトルの Gaussian プロファイルによると、ナノ構造化グラファイトには、C~D 距離が、約 0.11 nm (0.22 nm) または 0.18 nm の二通りの重水素が存在することが確認された。

【0067】約 0.18 nm 付近に広く分布している重水素は、炭素原子の直径から判断して、約 0.36 nm のグラファイトの層間に入りこんだ重水素原子に対応している。このナノ構造化グラファイトの層間距離は、ナノ構造でない出発原料のグラファイトの層間距離 (約 0.34 nm) と比較して、約 6% 拡張していることがわかった。

【0068】約 0.11 nm (0.22 nm) 付近に分布している重水素は、グラファイトと CDx 共有結合の第1 (第2) 近接結合を構成している重水素に対応している。ナノ構造化グラファイト内に CDx 共有結合が増\*30

\* 加したことは、無秩序アモルファス/ナノ結晶 CDx 相が形成された結果であると思われる。RDF (r) スペクトルの Gaussian プロファイルの面積から、CDx 共有結合の重水素原子は、総水素貯蔵量の約半分であると見積もられる。

【0069】これによって、ナノ構造化されたグラファイト内に多量の水素を貯蔵されており、ナノ構造化グラファイトからなる水素貯蔵体を実現されることが示された。

10 【0070】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0071】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、軽量なために移動が容易で、優れた水素貯蔵能を有し、容易に製造がすることができる新規な水素貯蔵体と、その製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイトの結晶構造を示した図である。

20 【図2】この発明のナノ構造化グラファイトの SEM 像を例示した図である。

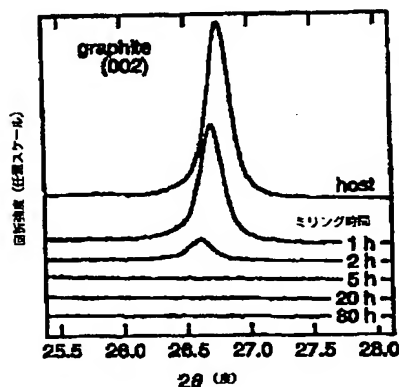
【図3】この発明のナノ構造化グラファイトの X 線回折プロファイル (Cu, K $\alpha$ ) を例示した図である。

【図4】この発明のナノ構造化グラファイトの酸素燃焼水素分析の結果を例示した図である。

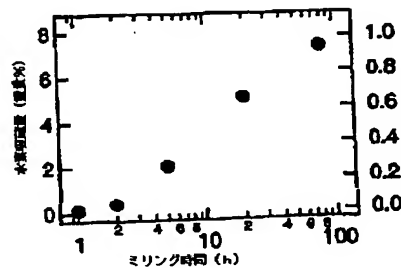
【図5】この発明のナノ構造化グラファイトの比表面積測定の結果を例示した図である。

【図6】この発明のナノ構造化グラファイトの動径分布関数スペクトル例示した図である。

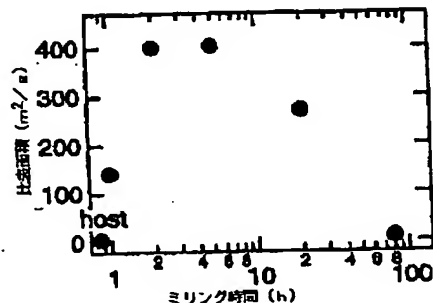
【図3】



【図4】

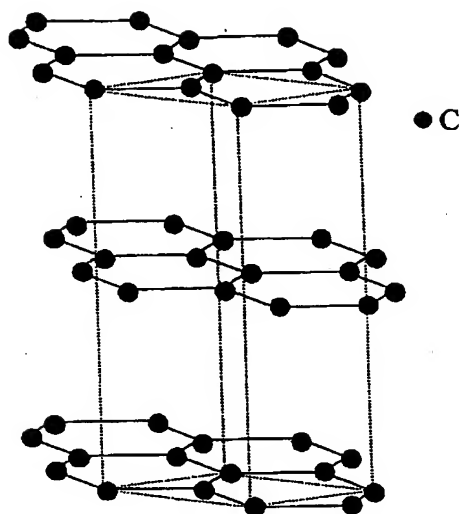


【図5】





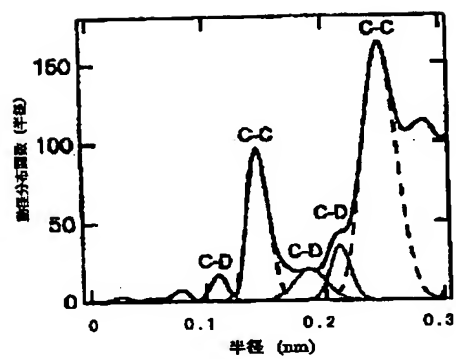
【図1】



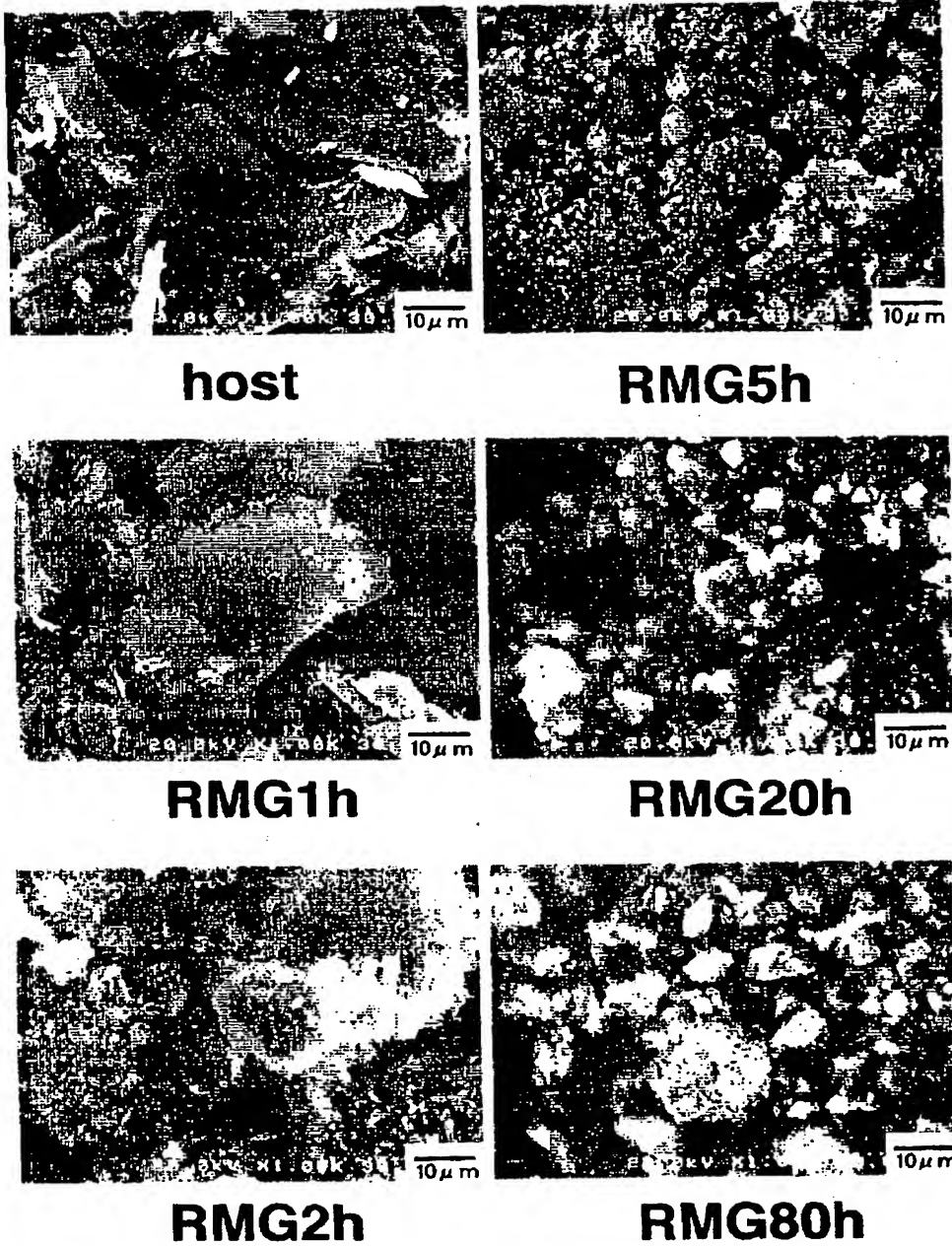
グラファイトの結晶構造(六方晶)

(点線は unit cell)  $a = 2.5 \text{ (\AA)}$   
 $c = 6.7 \text{ (\AA)}$

【図6】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター マイヤー  
 ドイツ ストットガルト 70563 ファニ  
 ーリヒト ストラッセ 16

(72)発明者 アンドレアス ツッテル  
 スイス ブレームガルテン CH-3047  
 リンデン ストラッセ 14

(9)

特開 2001-302224

(72)発明者 ルイ シュラップバッハ  
スイス ムーリー CH-3074 エルフェ  
ナウ ストラッセ 64

F ターム(参考) 4G040 AA22 AA36 AA42  
4G046 CA00 CB02 CB08 CC02  
4G066 AA04B BA09 BA20 BA26  
BA32 CA38 DA05 EA20 FA17  
FA33 FA35 GA01